• 研究论文 •

甲醇气氛静态呼吸图法制备蜂窝状有序多孔膜

兰 平*,a 李 剑b 龚剑亮b 李 磊*,b
(a 嘉兴学院高分子系 嘉兴 314001)
(b 厦门大学材料学院 厦门 361005)

摘要 以原子转移自由基聚合方法合成的聚二甲基硅氧烷-*b*-聚苯乙烯(PDMS-*b*-PS)为铸膜材料, 在静态呼吸图的基础上, 首次在甲醇氛围下利用 PDMS-*b*-PS 的二硫化碳溶液铸膜得到了高度规整的蜂窝状有序多孔结构. 研究了聚合物溶液浓度对孔径的影响, 并与水蒸汽氛围制备的孔结构进行了比较. 结果表明, 甲醇气氛下制备的多孔膜的孔径比水蒸汽氛围下的大, 且孔的断面形貌呈"U"形; 孔径随着溶液浓度的增大而减小. 该研究有利于呼吸图法制备有序结构材料技术的进一步发展, 有助于人们更加准确与全面地认识呼吸图机理.
关键词 静态呼吸图; 嵌段共聚物; 蜂窝状结构

Fabrication of Honeycomb Polymeric Films via Breath-figure Process under Methanol Atmosphere

Lan, Ping*,a Li, Jianb Gong, Jianliangb Li, Lei*,b
(a *Institute of Polymer Material Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001*)
(b *College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract In this paper, highly ordered honeycomb polymeric films were prepared via a static breath-figure process under methanol atmosphere for the first time. The employed block copolymer, poly(dimethylsiloxane)-*block*-polystyrene (PDMS-*b*-PS), was synthesized by atom transfer radical polymerization. The influences of vapor atmosphere and the concentration of polymer solution on the morphology of the porous films were also investigated. Versus the morphologies of honeycomb polymer films fabricated under the saturated relative humidity, it was found that the average pore size of honeycomb films increased and the cross-sectional view of pore appeared in a shape of "U". This research may be helpful to explore the formation mechanism of honeycomb porous structures during the breath figure process.
Keywords static breath figure; block copolymer; honeycomb structure

呼吸图法, 又名水滴模板法或水蒸汽辅助法, 是利用呼吸图这种现象所产生的微小水滴在固或液体表面形成的六角形紧密排列作为模板大面积制备有序多孔结构的一种自组装手段, 具有简单有效、不需去除模板等优点[1]. 1994 年, François 等[2]首次利用这种方法制备了星形聚苯乙烯的蜂窝状有序多孔结构薄膜. 随后 Srinivasarao 等[3]利用光学显微镜观察了水滴在溶液表面凝结并组装的过程, 对聚合物多孔结构的形成机理进

* E-mail: lilei@xmu.edu.cn; lanping007@126.com
Received July 29, 2011; revised September 17, 2011; accepted October 9, 2011.
Projects was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21174116, 20974089, 51035002), the Outstanding Youth Foundation of Fujian Province (No. 2009J06029), New Century Talents Foundation from Ministry of Education of China (NCET-08-0475), Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y4110606), Sub-project of Key Technological Innovation Team of Zhejiang Province (No. 2010R50012) and Key Technological Innovation Team of Biomedical Polymer Materials in Jiaxing City.
国家自然科学基金(Nos. 21174116, 20974089, 51035002)、福建省杰出青年基金(No. 2009J06029)、教育部新世纪人才基金(No. NCET-08-0475)、浙江省自然科学基金(No. Y4110606)、浙江省重点科技创新团队(No. 2010R50012)子项目及浙江嘉兴市生物医用高分子材料重点科技创新团队项目资助.

行了研究. 呼吸图法制备有序多孔材料的机理远比其操作复杂, 这是因为呼吸图法的实验过程是一个非等温、非平衡态过程, 影响结果的变量很多, 包括聚合物的化学性质和结构、溶液浓度、有机溶剂、基底、环境温度与湿度等. 近年来, 人们的研究兴趣主要集中在呼吸图功能化应用方面. Li 等[4]采用聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸掺杂无机物, 将制备出的杂化多孔膜经过交联、煅烧后得到图案化催化剂, 然后以其为模板制备了 ZnO 和碳纳米管阵列. Xu 等[5]将四氯化钛和聚苯乙烯的三氯甲烷溶液在饱和湿度环境下滴膜, 溶液表面形成的水珠不仅成为多孔膜的模板, 而且成为 $TiCl_4$ 水解反应的微反应器, 最终在孔内得到了粒径较孔径小的二氧化钛颗粒.

目前, 人们一般利用动态呼吸图法制备多孔聚合物膜, 即在气流通过聚合物溶液前, 首先经过装满水的容器, 以产生潮湿的气流, 调控环境的相对湿度. 由于动态法中气流吹过溶液表面易造成扰动, 并且不同研究者都是自己搭建实验装置, 没有统一标准和参照, 故基于此经验性的方法得到的结果各不相同, 且重复性差, 甚至互相矛盾. 最近, 本课题组在动态呼吸图法的基础上改进、发展了一种可以实现重复性好、批量化生产有序多孔聚合物膜的一种新方法, 即静态呼吸图法[6]. 该技术避免了气流扰动以及相对湿度控制所造成的偏差, 有利于研究者对呼吸图机理进行探索研究, 同时有利于标准化、批量化地制备高度有序的蜂窝状多孔材料.

所谓静态呼吸图法就是在铸膜以前, 将密封容器预先用水蒸汽饱和, 然后于此氛围下在基板上铸膜. 此方法不仅适用于在不同材质(如聚四氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、铜、玻璃、硅等)的平面基底上制备二维高度规整的蜂窝状结构, 同样可以在非平面基底上构建三维有序多孔结构[7]. 此外, 铸膜材料选择范围广也是该方法的一大特点. 除了两亲性嵌段聚合物聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸[8]、杂化嵌段聚合物聚二甲基硅氧烷-*b*-聚苯乙烯(PDMS-*b*-PS)[9]、商品化三嵌段聚合物聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯-*b*-聚苯乙烯[10]和聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯-*b*-聚苯乙烯[11]之外, 不含极性末端基的线性聚苯乙烯[12], 甚至是有机/无机共混物[4]都可以作为材料, 在与适当的溶剂配成溶液后, 采用静态呼吸图法浇铸成膜, 即可得到高度规整有序的蜂窝状多孔结构. 其中, PDMS-*b*-PS 聚合物膜通过煅烧处理可进一步转化为热稳定性与耐有机溶剂性均显著提高的二氧化硅无机膜.

我们利用由原子转移自由基聚合(ATRP)方法得到的 PDMS-*b*-PS 作为铸膜材料, 在静态呼吸图的基础上, 首次采用甲醇氛围取代水蒸汽氛围研究了甲醇氛围对聚合物成孔性的影响, 并与水蒸汽氛围成孔进行了比较.

1 实验方法

1.1 试剂

苯乙烯(St)、四氢呋喃(THF)、CS_2、甲醇、乙醇、正己烷、冰醋酸、三乙胺、二氯甲烷、碳酸氢钠、硫酸镁、氢化钙(CaH_2)等购自国药集团化学试剂有限公司, 试剂纯度为分析纯. 单羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS-OH, M_n＝4670 g/mol)、2,2-联吡啶、溴化亚铜(Cu^IBr)均购自美国 Sigma-Aldrich 化学试剂公司, 试剂纯度为分析纯. 2-溴代异丁酰溴购自 Alfa Aesar 化学试剂公司, 样品纯度为分析纯. St, Cu^IBr, THF, 三乙胺和 2,2'-联吡啶等经进一步精制后使用, 其它试剂不经任何处理直接使用.

1.2 PDMS-*b*-PS 的合成

1.2.1 PDMS-Br 大分子引发剂的合成

将真空干燥后的 100 mL Schlenk 管装上搅拌子, 接双排管后, 一端通氮气, 一端抽真空. 在抽真空条件下用喷枪高温烘烤数分钟, 待 Schlenk 管恢复至室温之后, 通入氮气使其恢复至常压状态. 再抽真空烘烤, 如此反复三次. 氮气保护下, 加入 60 mL THF, 1.5 mL PDMS-OH, 0.17 mL 三乙胺, 冰浴至 0 ℃, 缓慢滴加 2-溴代异丁酰溴 0.077 mL, 升至室温, 在该条件下反应 36 h. 反应结束后, 过滤除去铵盐, 并旋转蒸发除去溶剂. 得到的黄色油状物用 40 mL 二氯甲烷萃取, 再用 50 mL 饱和碳酸氢钠溶液洗涤, 静置分离得有机物. 加入硫酸镁干燥 12 h, 过滤后再抽真空除去残余溶剂. 最后将得到的产物在氮气保护下密封, 并置于冰箱保存.

1.2.2 ATRP 法合成 PDMS-*b*-PS

将真空干燥后的 25 mL Schlenk 管装上搅拌子, 接双排管后, 抽真空条件下用喷枪高温烘烤数分钟, 待 Schlenk 管恢复至室温之后, 通入氮气使其恢复至常压状态. 再抽真空烘烤, 如此反复三次. 氮气保护条件下, 加入 1 mL 大分子引发剂 PDMS-Br, St 单体 2.4 mL, Cu^IBr 60.25 mg, 2,2-联吡啶 131 mg, 搅拌均匀. 置于液氮中冷冻、抽真空、通氮气并解冻, 如此反复三次. 最后置于 110 ℃油浴锅, 在该温度下反应 24 h. 将 Schlenk 管置于液氮中停止反应, 恢复至室温后, 用 50 mL THF 稀释得绿色的混合物溶液, 通过中性氧化铝柱除去铜盐后, 得无色澄清液体. 旋蒸除去大部分溶剂后, 将浓缩液逐滴滴入大量甲醇中, 得到白色沉淀, 过滤后, 60 ℃真空干燥 24 h.

1.3 静态呼吸图法制备 PDMS-*b*-PS 有序多孔膜

将普通载玻片切割成 1 cm×1 cm 左右大小, 用清洗剂和丙酮清洗数次后干燥备用, 同时配置不同浓度的

PDMS-*b*-PS 的 CS_2 溶液备用. 向带有磨口瓶塞的 25 mL 玻璃广口瓶中置入一个塑料支架, 加入 2 mL 甲醇, 使得支架表面高于液面大约 1 cm, 密封数十分钟, 使瓶内甲醇气氛达到饱和. 在广口瓶中的塑料支架上放置清洗好的玻璃片, 并用微量注射器迅速在玻璃片表面滴加 100 μL 聚合物的二硫化碳溶液并盖好瓶塞. 静置数分钟, 待溶剂挥发完全后, 取出玻璃片即可得到白色的聚合物薄膜.

水蒸汽氛围制备 PDMS-*b*-PS 有序多孔膜时将广口瓶中的气氛用水取代甲醇即可, 其它过程相同.

1.4 分析表征与仪器

核磁共振仪, 生产厂家: 德国 Bruker 公司. 规格型号: AV 500. 以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂、500 MHz、常温条件下测定核磁共振氢谱, 用于分析聚合物结构.

采用凝胶渗透色谱仪(GPC)测定聚合物的分子量及其分布, 生产厂家: 美国 Waters 公司, 规格型号: WATERS 1515, 配置: WATERS 1515 色谱泵、WATERS 2414 示差折光检测器、WATERS BREEZE 色谱工作站、凝胶色谱柱. 流动相为 THF, 流速为 1.0 mL/min, 标准物为单分散 PS, 进样体积为 20 μL.

扫描电子显微镜(SEM)用于观察多孔膜的表面和断面形貌, 生产厂家: 日本电子株式会社, 型号规格: JSM-6390 LV. 工作条件: 高真空, 5～30 kV.

2 结果和讨论

2.1 PDMS-*b*-PS 的合成与表征

两嵌段共聚物 PDMS-*b*-PS 采用两步法合成得到, 具体合成细节见实验部分. 首先 PDMS-OH 与 2-溴代异丁酰溴反应, 合成得到大分子引发剂 PDMS-Br. 然后用 PDMS-Br 引发苯乙烯单体进行 ATRP 聚合后, 即得到两嵌段聚合物 PDMS-*b*-PS.

以 $CDCl_3$ 为溶剂测得的 PDMS-OH 和大分子引发剂 PDMS-Br 的 ^{1}H NMR 如图 1 所示. PDMS-OH 的 ^{1}H NMR 谱图中, δ 3.75 为与羟基相邻的亚甲基上的氢质子的特征峰, δ 3.45 为间隔的另一亚甲基上的氢的特征峰, 该亚甲基同时与一醚键的氧原子相邻. 而 δ 3.42 的峰归属为醚键的氧的另一侧亚甲基的特征峰, 靠近 δ 0.2～0.8 的最强峰为与硅原子相连的甲基上的氢质子的特征峰. 而 PDMS-Br 的 ^{1}H NMR 谱图中, 大约 δ 2 位置的强的双峰可以归属为与溴原子相连的两个甲基上的氢质子峰, 原来与羟基相连的亚甲基的峰分别完全位移到 δ 4.32 和 3.67. 从反应前后 PDMS-OH 和 PDMS-Br 的 ^{1}H NMR 可以证明, 2-溴代异丁酰溴与 PDMS-OH 完全反应, 羟基被完全取代.

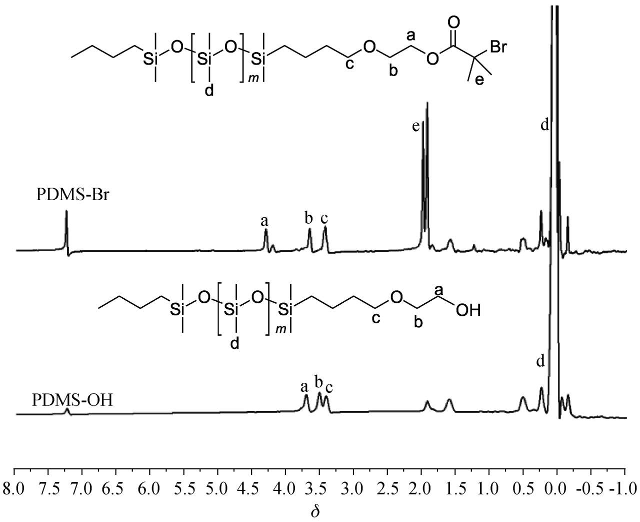

图 1 PDMS-OH 和 PDMS-Br 的 ^{1}H NMR 图

Figure 1 ^{1}H NMR spectra of PDMS-OH and PDMS-Br

将 PDMS-Br 作为大分子引发剂采用 ATRP 法聚合得到的两嵌段聚合物 PDMS-*b*-PS 进行 GPC 和 ^{1}H NMR 表征. 如图 2a 所示, 聚合前 PDMS-OH 的分子量为 4670

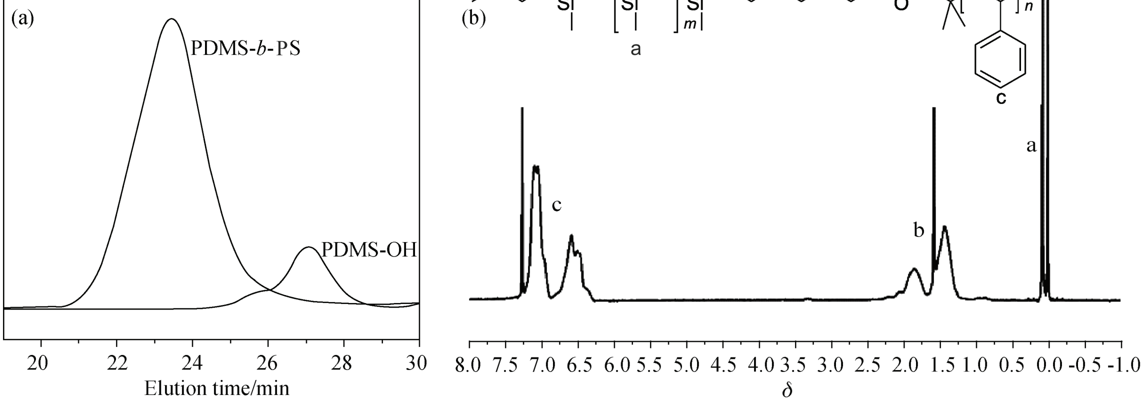

图 2 (a) PDMS-OH 与 PDMS-*b*-PS 的 GPC 图和(b) PDMS-*b*-PS 的 ^{1}H NMR 图

Figure 2 (a) GPC curves of PDMS-OH and PDMS-*b*-PS and (b) ^{1}H NMR spectra of PDMS-*b*-PS g/mol, PDI＝1.1. 聚合后, 产物的 GPC 曲线为一个很窄的对称单峰, 流出时间减短, 嵌段聚合物的分子量增至 26000 g/mol, PDI＝1.22, 说明 ATRP 反应能够进行并且大分子引发剂 PDMS-Br 全部用于引发了 St 聚合, 而非部分引发聚合或是形成两种均聚物的混合物. PDMS-*b*-PS 的 ^{1}H NMR 结果亦证明了这一点. 如图 2b 所示, 靠近 δ 0.2～0.8 的最强峰为与硅原子相连的甲基上的氢质子特征峰, δ 1.2～2.0 的峰分别归属为共聚物中 PS 嵌段主链亚甲基和次甲基上的氢质子特征峰, 而位于 δ 6.56 和 7.05 的双重峰分别是 PS 的苯环上不同位置的氢质子特征峰, 这说明 PDMS-Br 大分子引发剂成功引发了苯乙烯单体聚合. 同时, 我们对核磁谱中归属于 PDMS 嵌段和 PS 嵌段进行积分计算其面积比值, 再根据 PDMS 的分子量, 可以计算出 PS 嵌段的分子量, 从而得出 PDMS-*b*-PS 的总分子量, 结果显示理论计算值与 GPC 实际测量值相符.

2.2 静态呼吸图法制备高度有序的蜂窝状 PDMS-*b*-PS 多孔膜

目前, 无论是利用动态呼吸图法还是静态呼吸图法制备聚合物有序多孔薄膜, 都是在水蒸汽的环境下制得的. 虽然具体的形成机理尚在研究中, 但是无可争议的是, 溶剂挥发导致水蒸汽冷凝在液滴表面并形成了多孔的模板. 既然由于低沸点的溶剂挥发会导致液面的温度下降, 从而使环境中的水汽冷凝在液滴的表面, 那么我们认为这样的假设也是合理的: 即选用另一种溶剂代替水作为环境中的气氛, 当其冷凝在液滴表面形成液滴时, 可作为多孔的模板. 基于这样的假设, 我们采用 PDMS-*b*-PS 为聚合物, 以 CS_2 为溶剂, 在各种溶剂气氛的静态环境下滴膜. 结果发现, 只有在甲醇蒸汽的环境下能够制备出高度有序的多孔膜.

2.2.1 甲醇气氛环境下制备的 PDMS-*b*-PS 多孔膜形貌与铸膜溶液浓度的关系

为研究聚合物溶液的浓度对呼吸图的影响, 我们分别配制了浓度为 25, 50, 80 和 100 mg/mL 的聚合物溶液, 其成膜后的 SEM 观察结果如图 3 所示. 当溶液浓度为 25 mg/mL 时, 膜表面的多孔孔径大小不一, 孔的排列杂乱无章(如图 3a 所示). 与相同溶液在水蒸汽环境下制得的无序多孔膜的原理类似, 聚合物溶液浓度太低时, 溶液的粘度太低, 以至于没有足够的聚合物包裹在水珠周围并阻止它们发生凝结, 从而导致形成无规的多孔结构. 当溶液的浓度分别增加到 50, 80, 100 mg/mL 时, 都能出现有序多孔排列, 并且随着溶液的浓度增加, 多孔膜的孔径逐渐减小, 其平均值分别为 6.4, 4.6 和 4.3 μm, 如图 3b～3d 所示. 与在水汽环境下进行呼吸图过程类似, 增大的溶液浓度使得溶剂的蒸汽压减小, 从而其挥

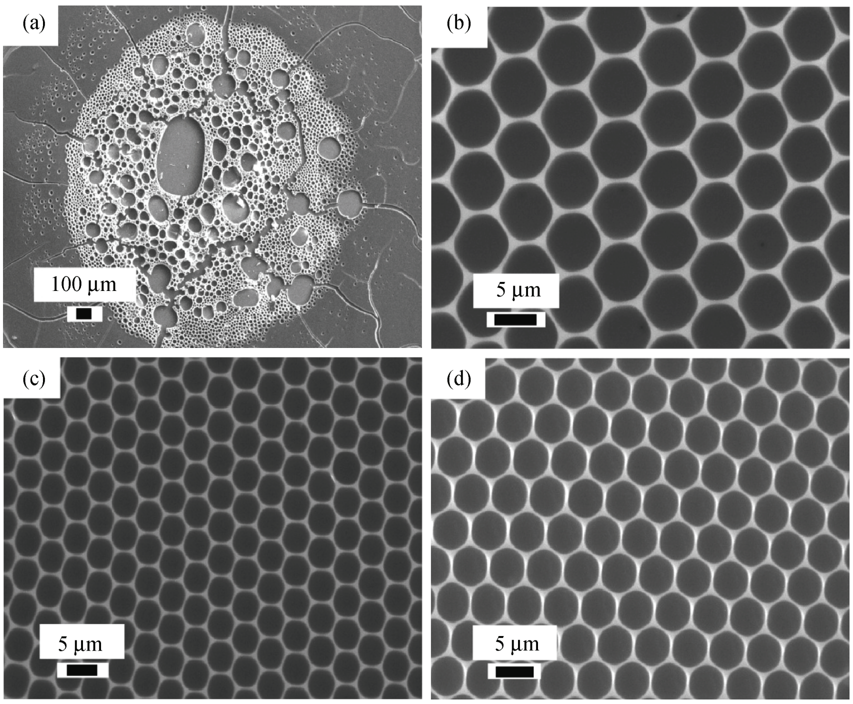

图 3 不同浓度的溶液在甲醇环境下制得的 PDMS-*b*-PS 多孔膜

Figure 3 SEM images of honeycomb porous films prepared by PDMS-*b*-PS/CS_2 solutions with different concentrations under methanol atmosphere

(a) 25 mg/mL; (b) 50 mg/mL; (c) 80 mg/mL; (d) 100 mg/mL

发速率减小，导致溶液表面的温度不能充分降低，其与环境温度的差值也会减小. 甲醇凝结在溶液表面的速率因此而降低，致使溶液表面甲醇液滴增长速率降低. 当溶剂挥发完全后，只能形成较小的孔.

2.2.2　甲醇气氛与蒸汽氛围下制备的蜂窝状有序多孔膜形貌的比较与讨论

为比较水环境与甲醇环境对呼吸图的影响，在室温下，我们采用溶液浓度为 50 mg/mL 时制备的多孔膜进行比较. 在水蒸汽环境下制备的多孔膜，上层圆孔孔径较小(约为 0.8～1 μm)，下层呈现圆球形大孔径结构(2.3～2.4 μm)，并且上层孔与孔之间的距离较大，其上层孔的形貌与膜断面结构的形貌如图 4a, 4b 所示. 而在甲醇气氛环境下制备的多孔膜，上层圆孔的直径与下层碗状结构直径相同，为 6.4 μm. 下层球形孔之间只有非常薄的一层聚合物隔开，孔的断面呈"U"形，其上层孔的形貌与膜断面结构的形貌如图 4c～4d 所示. 由于甲醇的表面张力(22.7 mN/m)要远小于水(72.45 mN/m)，所以在呼吸图的形成过程中，凝结在溶液表面的甲醇液滴周围包裹的沉淀聚合物较少，从而使得多孔膜的孔径更大. 同时由于甲醇的沸点(64.7 ℃)要远低于水的沸点，所以在 CS_2 挥发的同时，甲醇也有一定程度的挥发，这也不利于形成表层的小孔结构.

3　结论

我们采用ATRP法合成得到了窄分布的嵌段聚合物 PDMS-*b*-PS，并以此作为静态呼吸图法的铸膜材料，首次在甲醇氛围中得到了高度有序的蜂窝状多孔结构膜. 与水氛围下成孔相比，甲醇氛围静态呼吸图法制备出的 PDMS-*b*-PS 多孔膜孔径更大并且孔的断面呈"U"形. 此外，研究还发现膜孔径随着铸膜溶液浓度的增大而减小.

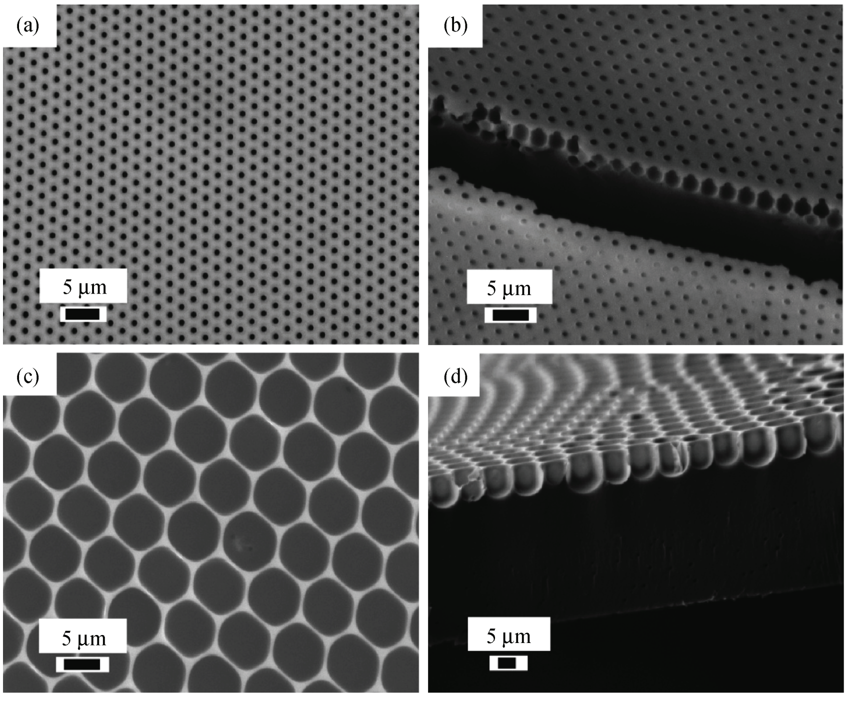

图 4　在水与甲醇环境下制得的 PDMS-*b*-PS 多孔膜

Figure 3　SEM images of honeycomb porous films prepared by PDMS-*b*-PS/CS_2 solutions with the concentration of 50 mg/mL under different atmospheres

(a) Top view and (b) cross-sectional view of porous films in the saturated relative humidity; (c) top view and (d) cross-sectional view of porous films under methanol atmosphere

References

1　(a) Aitken, J. In *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, Cambridge University, Cambridge **1893**, pp. 94～97.
(b) Aitken, J. *Nature* **1911**, *86*, 516.
(c) Rayleigh, L. *Nature* **1911**, *86*, 416.
(d) Rayleigh, L. *Nature* **1912**, *90*, 436.
(e) Steyer, A.; Guenoun, P.; Beysens, D. *Phys*. *Rev*. *B* **1990**, *42*, 1086.
(f) Knobler, C.; Beysens, D. *Europhys*. *Lett*. **1988**, *6*, 707.
(g) Bunz, U. H. F. *Adv*. *Mater*. **2006**, *18*, 973.

2　Widawski, G.; Rawiso, M.; Francois, B. *Nature* **1994**, *369*, 387.

3　Srinivasarao, M.; Collings, D.; Philips, A.; Patel, S. *Science* **2001**, *292*, 79.

4　(a) Li, L.; Zhong, Y. W.; Ma, C. Y.; Li, J.; Chen, C. K.;

Zhang, A. J.; Tang, D. L.; Xie, S. Y.; Ma, Z. *Chem*. *Mater*. **2009**, *21*, 4977.
(b) Ma, C. Y.; Zhong, Y. W.; Li, J.; Chen, C. K.; Gong, J. L.; Xie, S. Y.; Li, L.; Ma, Z. *Chem*. *Mater*. **2010**, *22*, 2367.
5 Li, X. F.; Zhang, L.; Wang, Y. X.; Yang, X. L.; Zhao, N.; Zhang, X. L.; Xu, J. *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **2011**, *133*, 3736.
6 Li, L.; Zhong, Y. W.; Chen, C. K.; Li, J. *Acta Phys*.-*Chim*. *Sin*. **2010**, *26*, 1135 (in Chinese).
(李磊, 钟雅文, 陈财康, 李剑, 物理化学学报, **2010**, *26*, 1135.)
7 Li, L.; Zhong, Y. W.; Gong, J. L.; Li, J.; Chen, C. K.; Zeng, B. R.; Ma, Z. *Soft Matter* **2011**, *7*, 546.
8 Li, L.; Chen, C. K.; Zhang, A. J.; Liu, X. Y.; Cui, K.; Huang, J.; Ma, Z.; Han, Z. H. *J. Colloid Interface Sci*. **2009**, *331*, 446.
9 Li, L.; Li, J.; Zhong, Y. W.; Chen, C. K.; Ben, Y.; Gong, J. L.; Ma, Z. *J. Mater*. *Chem*. **2010**, *20*, 5446.
10 Li, L.; Zhong, Y. W.; Gong, J. L.; Li, J.; Huang, J.; Ma, Z. *J. Colloid Interface Sci*. **2011**, *354*, 758.
11 Li, L.; Chen, C. K.; Li, J.; Zhang, A. J.; Liu, X. Y.; Xu, B.; Gao, S. B.; Jin, G. H.; Ma, Z. *J. Mater*. *Chem*. **2009**, *19*, 2789.
12 Li, L.; Zhong, Y. W.; Li, J.; Chen, C. K.; Zhang, A. J.; Xu, J.; Ma, Z. *J. Mater*. *Chem*. **2009**, *19*, 7222.

(A1107291 Zhao, C.)